优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料*

张 浩 黄新杰 刘秀玉 唐 刚

(安徽工业大学建筑工程学院 马鞍山 243032)

摘 要 以SiO_2为载体材料、以棕榈醇-棕榈酸-月桂酸为相变材料制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 基于均匀设计和多元非线性回归法研究了各因素对复合相变调湿材料调湿性能和控温性能的影响。结果表明, 各因素对性能影响大小的排序为: 无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比、溶液pH值、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比、超声波功率、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比; 优化制备方案为: 溶液的pH值为2.68、超声波功率为113 W、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9.03、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为5.22、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.51。

关键词 无机非金属材料, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, SiO_2, 调湿性能, 控温性能, 优化制备

分类号 TU522 文章编号 1005-3093(2015)09-0671-08

Optimization for Preparation of Phase Change and Humidity Control Composite Materials of Hexadecanol-Palmitic Acid-lauric Acid/SiO_2

ZHANG Hao** HUANG Xinjie LIU Xiuyu TANG Gang

(School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51206002.

Manuscript received March 17, 2015; in revised form May 6, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com

ABSTRACT Phase change and humidity control composite materials of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 were prepared with SiO_2 as carrier material and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid as phase change material. The effect of processing parameters on performance of humidity- and temperature-control of the composite materials was investigated by uniform design and multivariate nonlinear regression. The results show that their effect may be ranked as a sequence as follows: mole ratio of absolute alcohol to tetraethyl orthosilicate > solution pH value > mole ratio of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid to tetraethyl orthosilicate > ultrasonic wave power > mole ratio of deionized water to tetraethyl orthosilicate. The optimal processing parameters are as follows: solution pH value 2.68, ultrasonic wave power 113 W, mole ratio of deionized water to tetraethyl orthosilicate 9.03, mole ratio of absolute alcohol to tetraethyl orthosilicate 5.22, mole ratio of decanoic-palmitic acid to tetraethyl orthosilicate 0.51.

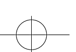
KEY WORDS inorganic non-metallic materials , hexadecanol-palmitic acid-lauric acid, SiO_2, humidity controlling performance, temperature controlling performance, optimized preparation

相变储能材料可解决能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾, 提高能源的利用率, 是国内外能源利用和材料科学研究的热点之一[1-4]。有机相变材料在相变过程中无过冷和相分离, 化学性质稳定, 因此应用领域较为广泛。但是, 能适宜建筑相变温度的一元有机相变材料极少, 且成本较高。近年来对有机相变材料的研究多集中于将二元相变体系与廉价多孔无机材料(SiO_2)复合[5-8], 而对三元相变体系与SiO_2复合的研究较少[9]。同时, 对SiO_2复合相变材料的研究也多关注其控温性能[10, 11], 极少关注SiO_2多孔无机材料可能具有的调湿性能。例如, 材料表面羟基以及纳米孔隙结构对水分子的吸附作用。这种状况导致所研究的SiO_2基复合相变材料只能单方面改善室内环境热舒适度, 不能改善室内环境湿舒适度, 极大

* 国家自然科学基金资助项目51206002。

2015年3月17日收到初稿; 2015年5月6日收到修改稿。

本文联系人: 张 浩



地限制了其在建筑领域的应用。

鉴于上述分析，本文以SiO_2作为载体材料、以棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的三元相变体系作为相变材料，采用溶胶-凝胶法[12]制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料；同时基于均匀设计和多元非线性回归方程，研究溶液pH值、超声波功率、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比以及棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料调湿性能和控温性能的影响，确定优化制备模型和优化制备方案。

1 实验方法

主要原料: 正硅酸乙酯($Si(OC_2H_5)_4$)，分析纯；无水乙醇(CH_3CH_2OH)，分析纯；棕榈醇($C_{16}H_{34}O$，分析纯)；棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$)，分析纯；月桂酸($C_{12}H_{24}O_2$，分析纯)；盐酸(HCl)，分析纯；氨水($NH_3 \cdot H_2O$)，分析纯。实验用水均为去离子水。

制备工艺: 将棕榈醇、棕榈酸和月桂酸按质量分数比(30%: 20%: 50%)混合后放入烧杯，在60℃水浴条件下溶解并搅拌2 h使其分散均匀，得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸。将一定称量的正硅酸乙酯与一定量的无水乙醇和去离子水依次称量加入烧杯，用恒温磁力搅拌器在中速、60℃水浴条件下搅拌10 min，将得到的混合液放入超声波细胞破碎仪中分散15 min，用盐酸和氨水调整混合液到相应的pH值。继续放到超声波细胞破碎仪中分散15 min后取出，得到SiO_2溶胶。将一定量的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸加到SiO_2溶胶中，用恒温磁力搅拌器在高速、60℃水浴条件下搅拌15 min后再一次超声波分散45 min使棕榈醇-棕榈酸-月桂酸均匀的分散，使其嵌入到SiO_2载体中。将得到的水溶胶放到60℃恒温水浴锅中陈化2 h得到凝胶，再将凝胶放在干燥箱中80℃烘干8 h，得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料。

性能测试: 用等温吸放湿法[13-14]测试调湿性能，测试步骤为，称取5 g试样置于干燥箱中干燥，当试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样完全干燥。将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方，当在某一相对湿度条件下试样间隔24 h的3次连续称量质量差小于0.1%时则认为试样吸湿达到平衡。然后，将试样放置在另一相对湿度环境中。重复上述步骤，周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量。上述测试过程共有7种相对湿度环境(表1)，变化范围为32.78%-97.30%。放湿试验步骤同上。试样的平衡含湿量(g/g)为

表1 饱和盐溶液的相对湿度

Table 1 Relative humidity of saturated salt in water (25℃)

Molecular formula	Solubility /(g·100 g^{-1})	Relative humidity/%
$MgCl_2$	54.25	32.78
K_2CO_3	112.00	43.16
$Mg(NO_3)_2$	125.00	52.89
$CoCl_2$	45.00	64.92
NaCl	39.12	75.29
KCl	34.70	84.34
K_2SO_4	12.00	97.30

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中m_0为干燥状态下试样的质量(g)，m为吸放湿后的试样质量(g)。

采用步冷曲线法[15]测试控温性能，测试步骤：称取2.5 g试样放入试管，将热电偶的温度探头没入试样中(分别测试多个样品时，热电偶的温度探头没入位置应保持一致)，将试管放入40℃水浴中，待试样温度升至30℃时取出试管放入10℃水浴中，等待试样的温度降至15℃。在35-15℃降温过程中每5 s对试样的温度采点一次，然后作图。用35-15℃降温过程所需的时间表示试样控温性能的强弱。

试样的表征: 用BRUKER UECIOR 22型傅立叶变换红外光谱仪分析棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的结构：将干燥的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料试样和溴化钾混合后压片，在25℃室温用4000~500 cm^{-1}吸收光谱进行测试。用JSM-6510LV型扫描电镜观察棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的形貌：将棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料试样固定在样品台上，在其表面喷金后进行测试。工作电压：0-25 kV，分辨率1 nm。用TA2910型差示扫描量热仪测试棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度和相变潜热：将棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料试样放置在样品台上，升/降温速率为5℃/min，气氛为N_2，进气速率为50 mL/min。

2 结果和讨论

2.1 均匀实验结果

本文研究溶液pH值(因素A)、超声波功率(因素

B)、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比(因素C)、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比(因素D)以及棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/与正硅酸乙酯的物质的量比(因素E)对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能和控温性能影响。按5因素5水平的$U_{10}^{*}(10^{10})$均匀设计方案(表2), 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料采用等温吸放湿法测试调湿性能(表3)和步冷曲线法测试控温性能(图1)。

从表3可知, 在相对湿度为97.30%的条件下, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的平衡含湿量大小的排序为: 7#>8#>9#>6#>10#>3#>1#>2#>4#>5#。在其它相对湿度条件下平衡含湿量大小的排序与相对湿度97.30%的排序基本相同, 说明7#和9#棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有较好的调湿性能。从图1可知, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的降温过程所需的时间大小排序为: 2#>1#>6#>4#>3#>5#>10#>8#>7#>9#, 说明2#和1#棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有较强的控温性能。综合分析表3和图1, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能和控温性能具有此消彼长的关系。

2.2 优化制备模型的分析

根据上述分析并依据表3和图1, 采用多元非线性回归方程拟合因素与目标值之间的关系建立模型, 并对影响目标值的各因素水平及其交互作用进行优化与评价。为此, 本文选取二次回归方程[16, 17]。

同时, 考虑到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能和控温性能具有此消彼长的关系, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的目标值为$Y=Y_1+Y_2$(表4), Y_1为选取相对湿度97.30条件下棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料吸湿平衡含湿量与放湿平衡含湿量的平均值, 经归一化处理; Y_2为选取从35℃到15℃, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料所需的降温时间, 经归一化处理。表5给出了Y的相关系数, 其中回归系数Beta反映各项的变动引起Y的变动; 标准化系数Bt反映各项对Y的影响重要程度。从表5可知, 均匀设计结果与二次回归模型吻合较好(R=0.9982), 表明以棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能与控温性能的二次模型的回归效果很好。由表5还可知, 各因素对目标值Y的影响重要程度的排序为: 因素D(无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比)>因素A(溶液pH值)>因素E(棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比)>因素B(超声波功率)>因素C(去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比)。

根据表5中的各项回归系数可得棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能与控温性能作为目标值Y, 即二次回归方程

$$Y = (-0.3243) + 0.2411A + 0.0013B + (-0.0001)C + 0.4488D + 1.0866E + (-0.0450)A^2 + 0B^2 + 0C^2 + (-0.0430)D^2 + (-1.0912)E^2 \quad (2)$$

表2 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的均匀设计

Table 2 Uniform design of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials $U_{10}{*}(10^{10})$

No.	Factors				
	A	B	C	D	E
1#	2	200W	9	6	1
2#	3	400W	5	5	1
3#	4	100W	11	3	0.8
4#	5	300W	5	7	0.8
5#	6	500W	11	6	0.6
6#	2	100W	7	4	0.6
7#	3	300W	13	3	0.4
8#	4	500W	7	7	0.4
9#	5	200W	13	5	0.2
10#	6	400W	9	4	0.2

表3 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的平衡含湿量

Table 3 Equilibrium moisture content of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials U_{10}*(10^{10})

Relative humidity /%	Equilibrium moisture content/(g/g)									
	1#		2#		3#		4#		5#	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
32.78	0.0348	0.0381	0.0332	0.0372	0.0434	0.0497	0.0341	0.0371	0.0281	0.0299
43.16	0.0425	0.0467	0.0397	0.0448	0.0530	0.0606	0.0405	0.0442	0.0335	0.0359
52.89	0.0463	0.0516	0.0431	0.0491	0.0578	0.0663	0.0436	0.0477	0.0361	0.0390
64.92	0.0497	0.0541	0.0461	0.0513	0.0614	0.0688	0.0467	0.0504	0.0386	0.0412
75.29	0.0565	0.0600	0.0523	0.0571	0.0704	0.0768	0.0528	0.056	0.0434	0.0454
84.34	0.0669	0.0688	0.0610	0.0652	0.0840	0.0883	0.0620	0.0644	0.0507	0.0520
97.30	0.0806	0.0804	0.0746	0.0748	0.1027	0.1029	0.0744	0.0747	0.0603	0.0606

Relative humidity /%	Equilibrium moisture content/(g/g)									
	6#		7#		8#		9#		10#	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
32.78	0.0545	0.0614	0.0931	0.1045	0.0816	0.0912	0.0827	0.0930	0.0471	0.0532
43.16	0.0695	0.0786	0.1151	0.1297	0.1012	0.1136	0.1019	0.1144	0.0576	0.0653
52.89	0.0772	0.0873	0.1260	0.1428	0.1110	0.1255	0.1114	0.1252	0.0628	0.0715
64.92	0.0838	0.93	0.1364	0.1517	0.1202	0.1329	0.1204	0.1332	0.0678	0.0757
75.29	0.0973	0.1045	0.1570	0.1694	0.1390	0.1493	0.1388	0.1491	0.0778	0.0840
84.34	0.1171	0.1211	0.1881	0.1952	0.1668	0.1737	0.1666	0.1734	0.0927	0.0965
97.30	0.1438	0.1436	0.2293	0.2308	0.2045	0.2056	0.2034	0.2048	0.1125	0.1129

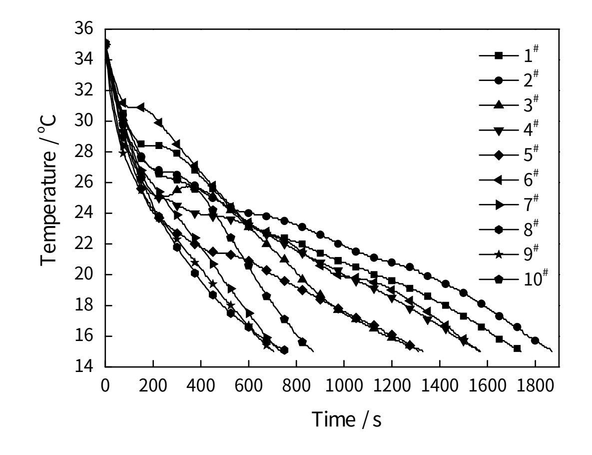


图1 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的步冷曲线图

Fig.1 Cooling curves of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials

2.3 优化结果

使用Gauss-Newton算法[18-19]求解该二次回归方程(2), 获得因素A(溶液pH值)为2.68、因素B(超声波功率)为113W、因素C(去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比)为9.03、因素D(无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比)为5.22、因素E(棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比)为0.51时制备的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性和控温性能最好。根据二次回归方程(2)计算的目标值 Y为1.5862。依据实验方法和性能测试及表征, 得到优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能效果和控温性能效果(图2和图3)、FT-IR测试结果(图4)、SEM测试结果(图5)和DSC测试结果(图6)。

从图2和图3可知, 优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料在相对湿度97.30%条件下, 吸湿平衡含湿量与放湿平衡含湿量的平均值为0.1759, 即 Y_1=0.1759/0.2301=0.7645, 说明具有较好的调湿性能; 从35℃到15℃, 所需的降温时间为1400 s, 即 Y_2=1400/1870=0.7487, 说明具有较好的控温性能。优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的目标值Y为1.5132, 大于表4中的目标值 Y, 说明具有优良的调湿和控温综合性能。同时, 与二次回归方程(2)计算的目标值 Y为1.5862相比其相对误差仅为−4.602%, 说明二次回归方程


表4 目标值 *Y*
Table 4 Target values *Y*

No.	Humidity controlling performance				Temperature controlling performance		Goal value
	Absorption/(g/g)	Desorption/(g/g)	Average value/(g/g)	Y_1	Cooling time/s	Y_2	Y
1#	0.0806	0.0804	0.0805	0.3499	1740	0.9305	1.2804
2#	0.0746	0.0748	0.0747	0.3247	1870	1.0000	1.3247
3#	0.1027	0.1029	0.1028	0.4469	1330	0.7112	1.1581
4#	0.0744	0.0747	0.0746	0.3241	1565	0.8369	1.1610
5#	0.0603	0.0606	0.0605	0.2628	1310	0.7005	0.9633
6#	0.1438	0.1436	0.1437	0.6246	1575	0.8422	1.4669
7#	0.2293	0.2308	0.2301	1.0000	735	0.3930	1.3930
8#	0.2045	0.2056	0.2051	0.8913	760	0.4064	1.2977
9#	0.2034	0.2048	0.2041	0.8872	705	0.3770	1.2642
10#	0.1125	0.1129	0.1127	0.4899	865	0.4626	0.9525

表5 *Y*的相关系数
Table 5 Correlation coefficient for *Y*

Items	Beta	Bt	*R*
Constant	-0.3243	0.0000	
A	0.2411	2.1464	
B	0.0013	1.1885	
C	-0.0001	0.3594	
D	0.4488	3.9954	
E	1.0866	1.9344	0.9982
A^2	-0.0450	3.2405	
B^2	0.0000	1.2807	
C^2	0.0000	0.0000	
D^2	-0.0430	3.8526	
E^2	-1.0912	2.3761	

的选择是正确的, 可用于预测棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的性能。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料在舒适湿度范围40%–65%内的吸湿平衡含湿量为0.0883–0.1045 g/g, 放湿平衡含湿量为0.0990–0.1153 g/g, 其相变温度在24–28℃之间接近人体舒适度温度。由此可见, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料适合在建筑领域应用, 通过材料的吸放湿和吸放热保持室内环境温度和相对湿度的稳定, 从而大幅提高室内环境的舒适度。

图4给出了SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的FT-IR测试结果。可以看出, 图4a中1056.47 cm^{-1}处出现环状Si-O-Si的反对称伸缩振动吸收峰, 792.75 cm^{-1}处出现Si-O-Si的对称伸缩振动吸收峰, 933.75 cm^{-1}处

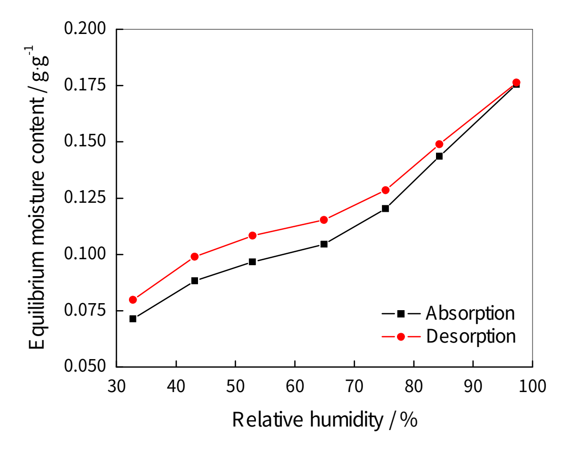


图2　优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的平衡含湿量图
Fig.2 Equilibrium moisture content of optimal hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials

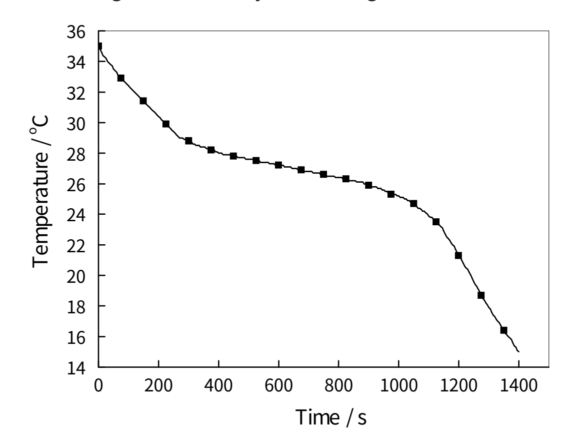
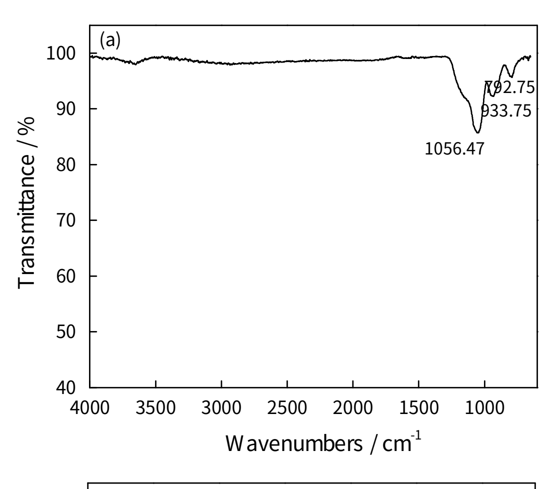
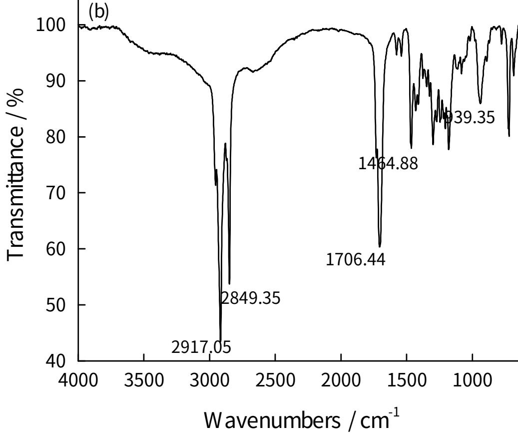


图3　优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的步冷曲线图
Fig.3 Cooling curves of optimal hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials

出现Si-OH的弯曲振动吸收峰。这些峰均为SiO_2的特征吸收峰。在图4b中2917.05 cm^{-1}和2849.35 cm^{-1}处出现CH_3^-、CH_2^-的反对称伸缩振动、对称伸缩振动引起的C-H键伸缩振动峰, 1464.88 cm^{-1}和939.35 cm^{-1}处出现-OH面内弯曲和面外弯曲振动引起的吸收峰, 1706.44 cm^{-1}处出现C=O伸缩振动吸收峰, 说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸主要以羧酸聚体的形式存在。将





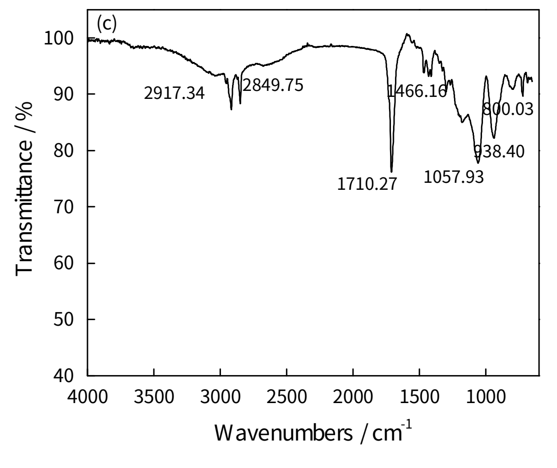


图4 SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的红外光谱图

Fig.4 FI-IR spectra of SiO_2 (a), hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (b) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (c)

图4c与图4a, b对比, 图4c中2917.34, 2849.75, 1710.27, 1466.16, 1057.93, 938.40, 800.03 cm^{-1}处均出现SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的吸收峰, 其特征峰的位置和强弱只是稍微发生转移和变化, 说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与SiO_2未发生显著的化学作用, 只是物理嵌合。

图5给出了SiO_2和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的SEM测试结果。可以看出, 图5a中SiO_2整体呈现海绵状, 颗粒通过聚集和短颈相连形成一种三维网络结构, 在颗粒之间形成了大量的孔隙, 孔结构清晰且尺寸较小。在图5b中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料呈现不规则的颗粒状, 类似多个小球状体被串连在一起, 出现一定的团聚。这些结果说明, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸通过溶胶-凝胶的方式使其有效地穿插进SiO_2的孔隙。这种相互穿插和SiO_2的包覆作用使棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变具有良好的定形效果。由图5b还可见, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料表面光滑, 几乎无相变材料沉积。这有利于SiO_2表面羟基和纳米孔隙结构对水分子的吸附作用, 从而提高棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的调湿性能。

图6给出了棕榈醇-棕榈酸-月桂酸和棕榈醇-棕

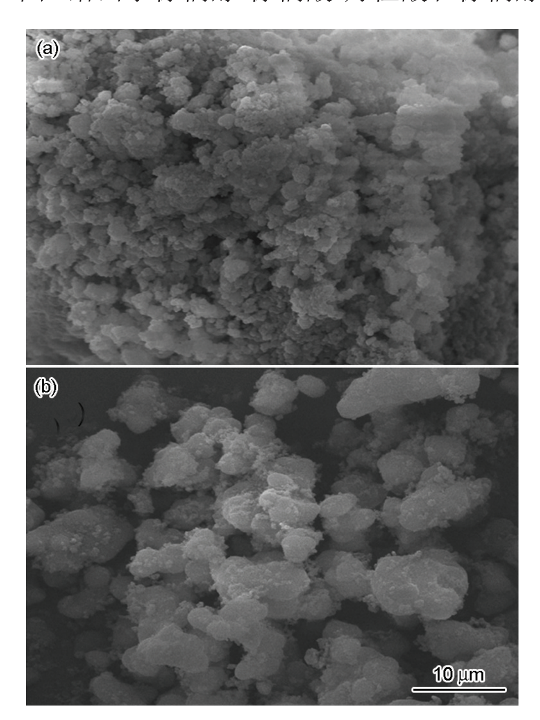
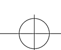
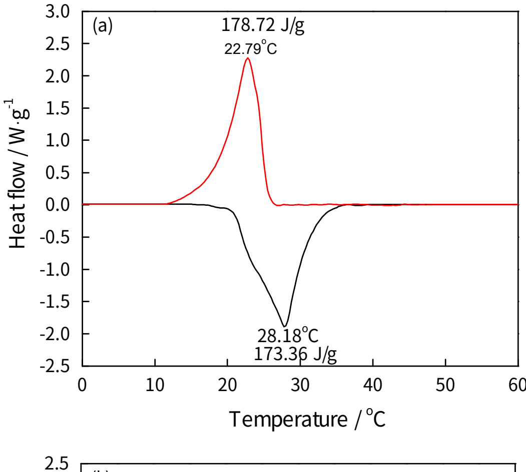


图5 SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的SEM像

Fig.5 SEM images of SiO_2 (a) and hexadecanol-palmitic acid- lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)





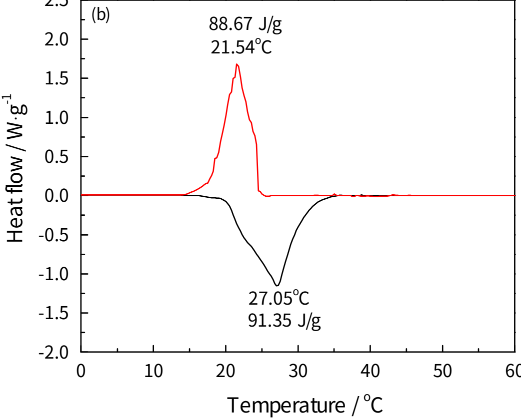


图6　棕榈醇-棕榈酸-月桂酸、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的DSC曲线

Fig.6 DSC curves of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (a) and hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2 composite phase change and humidity controlling materials (b)

榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的DSC测试结果。可以看出: 在图6a中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的相变温度为22.79−28.18℃, 相变焓为173.36−178.72 J/g; 在图6b中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度为21.54−27.05℃, 相变焓为88.67−91.35 J/g。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的相变温度相差仅为1.13−1.25℃。这些结果说明, SiO_2作为载体材料对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的相变温度影响较小, 主要由棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的性能决定。

3 结　论

1. 用SiO_2的三维网络结构包裹棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, 发挥后者的相变潜热, 使棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料具有控温性能; 利用SiO_2表面羟基以及纳米孔隙结构对空气中水分子吸附的作用, 使其具有调湿性能。

2. 通过均匀设计并结合多元非线性回归分析得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 其调湿性能与控温性能影响大小的排序为: 无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比＞溶液pH值＞棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比＞超声波功率＞去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比。

3. 制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料的优化方案为: 溶液pH值为2.68、超声波功率为113 W、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9.03、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为5.22、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.51。

4. 按照优化方案所制备的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 具有优良的调湿性能和控温性能。

参 考 文 献

1　A. Pasupathy, L. Athanasius, R. Velraj, R.V. Seeniraj, Experimental investigation and numerical simulation analysis on the thermal performance of a building roof incorporating phase change material (PCM) for thermal management, Applied Thermal Engineering, **28**(5-6), 556(2008)

2　C. K. Huynh, Building energy saving techniques and indoor air quality: a dilemma, International Journal of Ventilation, **9**(1), 93 (2010)

3　Z. H. Rao, S. F. Wang, Z. G. Zhang, Energy saving latent heat storage and environmental friendly humidity-controlled materials for indoor climate, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **16**(5), 3136(2012)

4　S. D. Sharma, H. Kitano, K. Sagara, Phase change materials for low temperature solar thermal applications, Res. Rep. Fac. Eng. Mie. Univ., **29**, 31(2004)

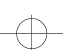
5　D. Suresh, C. Raja, C. Dhanesh, Heat capacity measurement of organic thermal energy storage materials, J. Chem. Thermodynamics, **38**, 1312(2006)

6　B. X. Li, T. X. Liu, L. Y. Hu, L. N. Gao, Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO_2 phase change composite for thermal energy storage, ACS Sustainable Chemistry & Energy, **1**(3), 374(2013)

7　ZHANG Hong, WU Xiaohua, WANG Xiaolei, WANG Qianqian, Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material, Journal of Materials Science & Engineering, **28**(5), 672(2010)
(张　鸿, 武晓华, 王晓磊, 王倩倩, 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能, 材料科学与工程学报, **28**(5), 672 (2010))

8　G. Y. Fang, Z. Chen, H. Li, Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO_2 shell as thermal energy storage materials, Chemical Engineering Journal, **163**(1-2), 154(2010)

9　YU Yongsheng, JING Qiangshan, SONG Fangfang, Study on the ternary phase change system of H/PA/LA, Journal of Building Materials, **16**(1), 97(2013)



(于永生, 井强山, 宋方方, 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究, 建筑材料学报, **16**(1), 97(2013))

10 FU Lujun, DONG Faqin, YANG Yushan, HE Ping, Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO_2 composite phase change energy storage materials, Journal of Functional Materials, **44**(4), 1 (2013)
(付路军, 董发勤, 杨玉山, 何 平, 二元脂肪酸/SiO_2复合相变储能材料的制备与表征, 功能材料, **44**(4), 1(2013))

11 MENG Duo, WANG Lijiu, Preparation and thermal properties of fatty acid/inorganic nano-particle form-stable phase change material, Journal of Building Materials, **16**(1), 91(2013)
(孟 多, 王立久, 脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料的制备与热性能, 建筑材料学报, **16**(1), 91 (2013))

12 ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xinjie, Study on degradation effect of Ce-TiO_2 photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model, Chinese Rare Earths, **35**(4), 18(2014)
(张 浩, 黄 凯, 黄新杰, Ce-TiO_2光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型, 稀土, **35**(4), 18(2014))

13 LI Kuishan, ZHANG Xu, HAN Xing, ZHU Dongming. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials, Journal of Building Materials, **12**(1), 81(2009)
(李魁山, 张 旭, 韩 星, 朱东明, 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究, 建筑材料学报, **12**(1), 81(2009))

14 HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling, Humidity-control materials and their humidity absorption and desorpttion rate variation, Journal of Tongji University(Natural Science), **42**(2), 310 (2014)
(黄子硕, 于航, 张美玲, 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律, 同济大学学报(自然科学版), **42**(2), 310(2014))

15 S. Karaman, A. Karaipekli, A. Sari, A. Bicer. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, Solar Energy Materials and Solar Cells, **95**(7), 1647(2011)

16 XIE Suchao, GAO Guangjun. Multiple nonlinear regression anaiysis for energy absorbing prediction of thin-walled structure, Journal of Basic Science and Engineering, **18**(4), 714(2010)
(谢素超, 高广军, 薄壁结构吸能预测的多元非线性回归分析, 应用基础与工程科学学报, **18**(4), 714(2010))

17 ZHOU XiaoHua, ZHANG ShuRen, TANG Bin, Multiple non-linear regression analysis for complex doping of X7R MLCC ceramics, Journal of Inorganic Materials, **21**(3), 683(2006)
(周晓华, 张树人, 唐 斌, 环保型多重掺杂X7R瓷料的多元非线性回归分析, 无机材料学报, **21**(3), 683(2006))

18 YANG Duo, Space tube-shaped fitting algorithm based on spatial Gauss-Newton method, Journal of Dalian University, **35**(3), 19 (2014)
(杨铎, 基于Gauss-Newton法的空间管形拟合算法的研究, 大连大学学报, **35**(3), 19(2014))

19 HAN Min, WANG Yanan. A Newton Algorithm for Nonlinear Regression, Chinese Journal of Computers, **33**(5), 841(2010)
(韩 敏, 王亚楠, 求解非线性回归问题的Newton算法, 计算机学报, **33**(5), 841(2010))

